

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-021604

(43)Date of publication of application : 28.02.1981

(51)Int.Cl.

B01D 13/00

(21)Application number : 54-095086

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 27.07.1979

(72)Inventor : UEMURA TADAIRO
HARUMIYA NORIO
KURIHARA MASARU

(54) SEPARATION OF LIQUID BY SEMIPERMEABLE COMPOSITE MEMBRANE

(57)Abstract:

PURPOSE: To maintain the separating capacity of the semipermeable composite membrane for a long period of time by adding a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and a manometric agent for ions of heavy metal to a treating liquid in the separation and recovery of inclusions from liquid by a reverse osmosis method using the specific semipermeable composite membrane.

CONSTITUTION: In the manufacture of pure water by recovering valuables present in industrial water, sea water, etc., the semipermeable thin membrane consisting of a bridged polymer of furfuryl alcohol is formed on the surface of a porous supporting membrane consisting of polysulfone by coating it with an aqueous solution containing furfuryl alcohol and an acid catalyst, e.g., sulfuric acid, followed by polymerization by heating, and the composite membrane thus obtained is used as a barrier layer. In this case, to the treating liquid 5W100ppm of a sulfite, a bisulfite, or sulfurous acid gas and 20W500ppm of the heavy metal manometric agent, e.g., ethylenediamine tetraacetic acid, etc., are added. Thus, the separating capacity of the said composite membrane can be maintained for a long period of time.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application]

converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑩ 日本国特許庁 (JP)
⑨ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—21604

⑫ Int. Cl.³
B 01 D 13/00

識別記号
1 0 2

庁内整理番号
7433—4D

⑬ 公開 昭和56年(1981)2月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 半透性複合膜による液体分離法

大津市園山一丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

⑮ 特 願 昭54—95086

⑯ 発 明 者 泉原優

⑰ 出 願 昭54(1979)7月27日

大津市園山一丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

⑰ 発 明 者 植村忠廣
大津市園山一丁目1番1号東レ株式会社滋賀事業場内

⑱ 出 願 人 東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番地

⑲ 発 明 者 春宮紀穂

明 明 書

1. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

2. 発明の目的

多孔質支持体膜上に疎水性としてフルフリルアルコールを主成分とする無機重合体からなる半透性層を設けた複合膜を用いて液体を分離すること、被処理液に有機溶剤、塩類、界面活性剤および生じた無機物カスならびに重金属イオンの副産物を添加することを特徴とする半透性複合膜による液体分離法。

3. 発明の要旨

本発明は特定の半透性複合膜を用いて逆浸透法により被処理液を液体分離する方法に関する。

る逆浸透法としては、非晶セルロース膜に代表されるロブ (Loob) 膜とポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硝酸セルロースなどからなる支持体膜上に疎水性としてフルフリルアルコールの無機重合体からなる層を設けた複合膜 (米国特許第3926798号)、ポリアミド系支持体膜上に無機ポリエチレンイミンからなる層を設けた半透性複合膜 (特開昭52-12748号公報) などに代表される半透性の複合膜 (コンポジット・ノンブラン) が知られているが、特に前者の複合膜は酢酸セルロース系のロブ型膜から成り、膜、アルカリおよび塩化物による加水分解を受けやすく、電解による膜性能の低下が大きいと、さらに支持体膜と疎水性層を構成する半透性層とを結合させることが困難である。本発明は、

特願50-21604(2)

などを逆浸透膜などの存在下重合して得られる架橋重合体を除膜層とする複合膜が卓越した選択的分離能を有することを見出し、先に提案した。

しかしながら、一般に海水あるいは工業用水などを逆浸透膜とする膜体分離法においては、海水あるいは工業用水に含まれる微粒子や腐蝕または貝類などが逆浸透膜に被処理液を供給するための管内に付着、蓄積するのを防止する必要があり、そのために、海水または工業用水中には塩素が混入され、海水や工業用水中の微生物、有機物、貝類に起因するトラブルを防止するのが普通である。しかるに、前記フルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を除膜層とする複合膜によつて塩素含有被処理液を長期間に亘つて処理すると、その卓越した選択的分離能が低下してくるという工業上の問題があつた。

本発明者らはこの被処理液にもとづくフルフリルアルコールを主成分とする架橋重合体を除膜層とする半透性複合膜（以下、P A系複合膜という）の膜性能の低下について鋭意検討を行つた

- 3 -

結果、該P A系複合膜の選択的分離能を低下させることなく、工業的の逆浸透膜分離として使用し得る本発明を見出したものである。

すなわち、本発明の目的はP A系複合膜の卓越した選択的分離能を長期間に亘つて、突発的に低下させることなく、被処理液を膜体分離する方法を提供することである。他の目的はP A系複合膜を逆浸透膜とする膜体分離法において、特に付着被膜や損傷を避ける必要とせず、大規模な膜体分離手段として容易に実施できる膜体分離膜を提供することである。

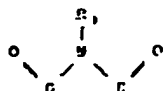
このような本発明の目的は前記特許請求の範囲に記載した発明によつて、さらに具体的に以下に詳述する方法によつて工業的に有利に達成することができる。

本発明に用いられる逆浸透膜はP A系複合膜であり、具体的に特許請求の範囲5026798号明細書に記載されているポリスルホン、塩素化ポリ塩化ビニル、酢酸セルロース、硝酸セルロースなど、好ましくは、ポリスルホンからなる支持体

- 4 -

膜上にフルフリルアルコールと強酸などの酸触媒を含有する水溶液を塗布して加熱重合せしめ、フルフリルアルコールの架橋重合体からなる膜層を形成せしめられた複合膜、フルフリルアルコールとイソシヤヌル酸、イソトレオール、ソルビトールなどの多価アルコールをらびに塩酸からなる反応成分を含む溶液を支持体膜上に塗布し、加熱重合せしめて得られる複合膜を挙げることができる。特に本発明に用いるP A系複合膜としては本発明者らが先に提案した特願50-14046号明細書に記載の反応成分が好ましい。すなわち、

・次の一般式Aで示される化合物



またはグリンジル基を有する炭素数2~5の有機基である)

- ・前記Aの化合物の分子間重合体
- ・前記Aの化合物と炭素数2~3のエポキシ化合物、炭素数2~8の多価アルコール、ポリニチレンオキサイドまたはホルムアルデヒドから選ばれる少なくとも1種との混合物
- ・前記Aの分子間重合体と炭素数2~8の多価アルコール、炭素数2~17の多価カルボン酸、フルフリルアルコールおよびフトラヒドコフルフリルアルコールから選ばれる少なくとも1種との混合物

前記Aの化合物の具体的としては、1,3,5-トリメチル-2,4,6-トリヒドロキシベンゾイン（以下、TRBIOと略す）、ビス(2-ヒドロキ

問題56- 21604 (3)

THEICを用いた場合には、THEICに少量の水を加え加熱してペースト状にし、酸触媒として硫酸を加え、140℃で10分間加熱減圧下で生成水を含む系内の水を除去することにより、

THEICの分子間錯合物が得られる。

出発原料の一つであるニガキレン化合物の具体例としては、ニチレンオキサイド、プロピレンオキサイドなどがあげられ、また多価アルコールの具体例としてはエタレングリコール、グリセリン、ソルビトール、イソントールなどがあげられる。

また多価カルボン酸としては、シュウ酸、マレイン酸、1,2,3,4-ベンゼンテトラカルボン酸、フタントラカルボン酸などの水溶性のものを用いられる。

酸触媒としては、硫酸が最も好ましいが、その密にメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、リン酸、塩酸等も使用できる。反応成分と酸触媒との重量比は、その割合せにより変動することが好ましいが、前記の化合物のみを用いた場合には20:1、他の反応成分を

用いた場合には1:0.5~1:1程度とするのが良い。

また酸は前記の反応成分、酸触媒、水もしくは水溶性有機溶剤の他に、支持体を劣化させない溶媒（ポリスルホン支持体の場合には、ノブノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等）が加えられてもよく、また支持体表面のぬれ性を向上させて塗膜を均一に付着させるために界面活性剤（例えばアモニウム界面活性剤、ノコニウム界面活性剤）などが加えられてもよい。

本発明の特徴はこのよりなフルフルアルコールを主成分とする架橋重合体からなる導膜を陰極層として設けた半導体微細集積の且適した選択的分離能を長時間に亘って維持するために、海水や工業用水などの微細集積液中に溶解酸塩、重金属酸塩および/または重硫酸ガスおよび重金属イオン錯体剤を添加するものである。

ここで、重硫酸塩としては、例えば重硫酸ナトリウム、重硫酸カリウム、重硫酸カルシウムなどを例示することができ、また重硫酸塩としては

- 7 -

- 8 -

重硫酸ナトリウム、重硫酸カリウム、重硫酸カルシウムなどを例示することができるが、好ましくは、重硫酸ソーダ（Na₂SO₄）が良い。

また、重金属イオン錯体剤としては、鉄、銅、ニッケル、マンガンなどの遷移金属イオンに配位するもの、例えば、エタレングリアミンテトラ酢酸（EGTA）、クエン酸、酢酸、ニトリロ三酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサン四酢酸、アセチルアセトン、トリエタノールアミン、0-フェナントロリン、エドキシムアミン等があり、好ましくは、アミノ基とカルボン酸基を含むマレート配位子を有するEGTA、酢酸などの多価酢酸、クエン酸などのヒドロキシン酸が良い。

微細集積膜への重硫酸塩および/または重硫酸塩の添加量は、微細集積膜中に含まれる塩素、

を添加量を決定するのがよいが、通常の海水の場合には10~1000ppm、好ましくは20~500ppmの範囲量でよい。

本発明によつてP-A系複合膜の選択分離能が長時間に亘つて低下せず、安定した液体分離が可能になる理由は十分明らかではない。しかしながら、P-A系複合膜は微細集積膜中に重硫酸塩および/または重硫酸塩塩および/または重金属イオン錯体剤を添加しなければ、微細集積膜中に塩素が含まれていなくてもその選択分離能が低下することを考えると微細集積膜中の塩素除去に起因する膜の劣化が生じると考えられる。もちろん、硫酸塩および/または重硫酸塩塩と重金属イオンをそれぞれ単独で微細集積膜中に添加しても、P-A系複合膜の膜性能の低下をまぬがれないが微細集積膜

は従属上制約となることは明らかであり、工業的ではない。

さらに詳しく述べることは、本発明においては、必ずしも処理原液中の溶存酸濃度に見合う量の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩を添加しなくても重金属イオン対照期が共存すれば、PAA系複合膜の膜性能の低下を顕著に抑制できるという点であり、したがって、亜硫酸塩および/または亜硫酸塩の総量を可及的に減少させることができる。

これに対して本発明によれば、

(1) 膜厚率が少なくとも98%、透過水速度が少なくとも0.05 m³/m²・日という優れた選択分離能を有するPAA系複合膜を用いて処理原液を長時間膜体分離しても、その初期の膜性能が実質的に低下しない。

(2) 処理原液にあらかじめ所定の亜硫酸塩および/または亜硫酸塩をらびに重金属イオン対照期を添加してかくだけ継続的に長時間膜体分離処理を行えばよく、操作が簡便で、蓄

実施例56- 21604(4)

別項を必要とせず、従来の逆浸透分離システムを実質的にそのまま利用できる。

などPAA系複合膜の実用化を可能とする方法であり、その工業的意義は極めて大きいのである。

以下、実施例により、本発明をさらに詳細に説明する。

実施例1

35%の塩化ナトリウム、500 ppmのエチレンジアミン四酢酸ナトリウム(EDTA)、30 ppmの亜硫酸ナトリウムを含む水溶液をpH 4.5に調整して、逆浸透膜の許容原水とし、連続方式で、スルホン化ポリフルオロアルコール系逆浸透膜(米国特許 第5926798号とつて作つた)の性能を連続的に抑制した。24時間後の性能は、食塩排除率99.37%、透水量0.30 m³/m²・日であつた。測定を2000時間継続して、評価したところ、食塩排除率99.38%、透水量0.29 m³/m²・日とほとんど変化しなかつた。この原水は約4日毎に新しいものと交換して、蓄積するのを防いだ。

比較例1

EDTAを全く加えない以外は、実施例1と同じ膜、同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.40%、透水量0.28 m³/m²・日であつた。性能は2000時間後、食塩排除率97.7%、透水量0.30 m³/m²・日となり、食塩排除率は低下した。

実施例2

実施例1のEDTAの代わりにクエン酸500 ppmを加えた原水を用いて、実施例1と同じ運転を行つた。24時間後、食塩排除率99.35%、透水量0.23 m³/m²・日であつた。性能は、5000時間後も実質的に維持された。

比較例2

実施例1において、亜硫酸ナトリウムを加え

つた。

特許出願人 東レ株式会社

第 61.9.10 発行

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和54年特許願第 95086 号(特開昭
56-21604 号, 昭和56年 2 月 28 日
発行 公開特許公報 56-217 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。 2 (1)

Int. Cl. 1	識別記号	庁内整理番号
B01D 13/00	102	8914-10

明細書中

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正します。
- (2) 第8頁15行目の「亜硫酸塩、亜硫酸塩
および/または亜硫酸ガス」を「亜硫酸塩、亜
硫酸塩、亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種」
と補正します。
- (3) 第2頁6行目の「ポリアミド系」を「ポリ
アミド系として」と補正します。
- (4) 第8頁17行目の「である。」の後に次の
文章を挿入します。
- 「亜硫酸ガスは水に添加すると水のpHによって
亜硫酸イオン、亜硫酸イオンを形成するが、取
り扱い上亜硫酸塩、亜硫酸塩の形で添加するの

手続補正書

昭和 年 61.6.18 日

特許庁長官 宇野 道郎 殿

1. 事件の表示

昭和54年特許願第95086号

2. 発明の名称

半透性複合膜による液体分離法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都中央区日本橋笠町2丁目2番地

名称 (315) 東レ株式会社

代表取締役社長 伊 藤 昌 高

4. 補正命令の日付 自発

5. 補正により増加する発明の数 なし

6. 補正の対象

明細書の「特許請求の範囲」の箇

および「発明の詳細な説明」の箇

7. 補正の内容

別 紙

特許請求の範囲

多孔性支持体膜上に隔壁層としてフルフリルア
ルコールを主成分とする架橋重合体からなる半透
性疎い膜を設けた複合膜を用いて液体を分離す
るに際して、被処理液体に亜硫酸塩、亜硫酸塩、
亜硫酸ガスから選ばれる少なくとも1種ならびに
重金屬イオンの封鎖剤を添加することを特徴とす
る半透性複合膜による液体分離法。

THIS PAGE BLANK (USPTO)